

PRODUCTION OF TERTIARY AMINE

Patent number: JP61015865

Publication date: 1986-01-23

Inventor: YOKOTA YUKINAGA; SAWAMOTO YUUJI;
TANIGUCHI HIDEKI; OKABE KAZUHIKO

Applicant: KAO CORP


Classification:

- international: C07C209/14; C07C209/16; C07C209/26;
C07C211/08; C07C209/00; C07C211/00;
(IPC1-7): C07C85/02; C07C87/06- european: C07C209/14; C07C209/16; C07C209/26;
C07C211/08

Application number: JP19840134447 19840629

Priority number(s): JP19840134447 19840629

Also published as:

 US4625063 (A1) ES8604100 (A) DE3523074 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP61015865**

PURPOSE:To obtain the titled compound useful as a rust preventive, in high yield and catalytic activity and selectivity, without producing by-products, by reacting an alcohol, etc. with a primary amine, etc. under specific conditions, in the presence of a catalyst consisting of copper, nickel and a platinum-group element of the group VIII of the periodic table. **CONSTITUTION:**A tertiary amine is produced by reacting (A) an alcohol or an aldehyde with (B) a primary amine or a secondary amine in the presence of (C) a catalyst consisting of copper, nickel and a platinum-group element of the group VIII (e.g. Pt, Pd, etc.) at 150-250 deg.C under atmospheric pressure or ≤ 5 atm (gauge) while removing water produced by the reaction. The ratio of copper to the sum of Ni and platinum-group element in the catalyst is arbitrary, however, it is preferably e.g. 1:9-9:1. The molar ratio of the platinum-group element to the sum of copper and nickel is preferably 0.001-0.1.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-4534

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)1月23日

C 07 C 211/08

209/18

209/24

// B 01 J 23/80

C 07 B 51/00

3 0 0

X

6761-4H

6761-4H

6761-4H

6017-4C

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 第3級アミンの製造方法

⑯ 特 題 昭59-134447

⑰ 公 開 昭61-15865

⑱ 出 願 昭59(1984)6月29日

⑲ 昭61(1986)1月23日

⑳ 発 明 者 横 田 行 永 大阪府泉南郡阪南町島取中208-10
 ㉑ 発 明 者 沢 本 裕 次 和歌山県和歌山市有本620
 ㉒ 発 明 者 谷 口 英 樹 茨城県那賀郡貴志川町長原1206
 ㉓ 発 明 者 岡 部 和 彦 茨城県那賀郡岩出町畑毛283-28
 ㉔ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ㉕ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨
 ㉖ 審 査 官 石 田 吉 信

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 アルコールまたはアルデヒドと第1級アミンもしくは第2級アミンとを、銅-ニッケル-第8族白金属元素触媒の存在下に、反応で生成した水を除去しつつ、大気圧又は5気圧(ゲージ圧)以下の加圧下、150℃ないし250℃の温度で反応させることを特徴とする第3級アミンの製造方法。

2 第8族白金属元素が白金、パラジウム、ルテニウムおよびロジウムから選ばれる1種以上である特許請求の範囲第1項記載の第3級アミンの製造方法。

3 銅-ニッケル-第8族白金属元素触媒の銅とニッケルの金属原子のモル比が銅：ニッケルは1：9ないし9：1であり、且つ第8族白金属元素は銅とニッケルの合計に対しモル比で0.001ないし0.1である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の第3級アミンの製造方法。

㉘ 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルコール又は、アルデヒドと第1級アミン又は第2級アミンとを反応させて対応する第3級アミンを製造する方法に関するものである。

脂肪族第3級アミンは、防錆剤、界面活性剤、

殺菌剤、繊維の染色助剤、および柔軟剤などの中間体として、工業上重要な物質である。又多価アルコールから製造される第3級アミンはウレタン触媒として、重要な物質である。

〔従来の技術〕

従来より、アルコール又はアルデヒドとアンモニアまたは第1級アミンまたは、第2級アミンとを反応させて対応するアミンを製造する方法はよく知られている。しかしながら、アルコール等とアミン等とを反応させて、特定のアミン、特に、第3級アミンを選択的に得ることは困難であった。

アルコールとアミンとから、対応する第3級アミンを製造する方法に関しては、特開昭52-196404号(銅クロマイト触媒、コバルト触媒)、特開昭53-59602号(銅-モリブデン、銅-タングステン触媒)、米国特許第3223734号(ラネ-ニッケル触媒、銅クロマイト触媒)、ドイツ特許出願公開第1493781号(担体付ニッケル触媒、担体付コバルト触媒)等の報告がある。しかしながら、これらの触媒は活性、選択性共に充分でなく、触媒量が多いため目的とする第3級アミンの収率も低い。

これらの問題を解決すべく開発された方法とし

て、特公昭57-55704号公報記載の方法がある。この方法は銅-ニッケル2成分触媒を用い目的とする第3級アミンと高収率で得る方法である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、この触媒を用いる反応も、必ずしも満足できる方法ではない。すなわち、他の一般的な方法に比べ触媒活性は良好であるが、反応温度依存性が高く、反応温度の低下と共に活性が著しく低下する場合がある。対象とするアルコールの種類によっては反応温度を上げたり、触媒添加量を増加させる操作が必要である。このような操作を行った場合、3級アミンの品質上好ましくない副反応物が生成しやすく、目的とする第3級アミンの収率が低くなる欠点を有している。高収率で、高品質の第3級アミンを製造するにあたっては、触媒特性として、より低温で反応が可能で、かつ少量の触媒量で高活性を示し、さらに、高選択性を示す特性が要求される。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで、本発明者は、銅-ニッケル触媒のもつこれらの問題点を解決すべく鋭意検討した結果、銅とニッケルに少量の第8族白金族元素を添加した3成分金属からなる新規な触媒を開発し、これらの問題を一挙に解決することができた。すなわち、本発明者は、アルコール又はアルデヒドとアミンの反応によって第3級アミンを製造するにあたって触媒に要求される脱水素及び水素化の機能を上げ、より高活性、高選択性をねらい、銅とニッケルと各種第3成分金属種との金属間の複合化による新しい機能、特性の探索を行った。

その結果、本発明者は、触媒金属組成として銅とニッケルに第3成分金属として、第8族白金族元素を添加することによって銅とニッケルと第8族白金族元素3成分金属の複合効果により、銅-ニッケルの2成分系では得られなかった少量で高活性高選択性を示す新しい機能を見いだした。

すなわち銅とニッケルと第3成分金属間の複合化による新しい機能の探索の結果、第3成分金属として、第8族白金族元素のうち、特に白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムが、本発明の反応に極めて有効な機能を発現することを見出した。特に第3成分金属として、このような第8族白金族元素のみが銅とニッケルと複合化され新し

い機能を示し、その他の第3成分金属として、例えばクロム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、マンガン、コバルト等の添加では効果はまったく認められず、むしろ、触媒機能を低下させる結果に終わった。銅とニッケル及び第8族白金族元素の3成分金属間の相互作用によって、初めて他の金属組成では得られない新しい触媒特性が発現することを見出し本発明に到った。

すなわち、本発明は、アルコール又はアルデヒドと第1級アミン又は第2級アミンとを反応させて、第3級アミンを製造するに際し、銅-ニッケル-第8族白金族元素触媒を使用し、この触媒の存在下、反応により生成する水を連続的に又は断続的に反応系外に除去しながら、大気圧又は5気圧(ゲージ圧)以下で、150℃ないし250℃の温度で反応させ、高収率で第3級アミンを製造することを特徴とする方法である。

本発明の方法では、触媒が高活性であるため反応条件が温和となり、設備的にも軽装備で行なうことが出来、又、触媒の使用量が非常に少なく短時間で、反応を完結させることが出来る。又、先に提示された特公昭57-55704記載の銅-ニッケル触媒より、数倍高活性を示し、反応選択性も極めて優れている。従って、目的とする第3級アミンが高収率でしかも副反応が少ないため高品質の第3級アミンが得られる。又、銅-ニッケル-第8族白金族元素3成分の複合化によって、従来の触媒より、触媒の耐久性が増大し、数回ないし数十回の回収再使用でも、触媒の活性低下は、ほとんどない特徴を有している。

本発明の触媒は従来の触媒に比べ極めて高い活性、選択性を示すため低温での反応、かつ、常圧での反応が可能であり、必要触媒量が低減でき、反応選択性の向上されたことによって、従来の技術では、高収率で対応する第3級アミンを得ることができなかった分岐鎖状の脂肪族アルコール又はアルデヒドからも、高収率で、しかも高品質の第3級アミンの製造が可能となった。又、一般的に副反応が起こりやすく3級アミン収率及び品質上製造の難しい、多価アルコールからも極めて高収率で、対応する第3級アミンが製造可能となった。

本発明に使用する触媒は、銅とニッケル及び第8族白金族元素(以下、白金族元素と略称する。)

が必須であり、使用する触媒金属組成において、銅とニッケル及び白金族元素の割合は任意にとることができる。

すなわち銅とニッケルの金属原子のモル比は1:9ないし9:1の範囲が好ましく白金族元素の銅とニッケル合計量に対する添加量は0.001ないし0.1の範囲(モル比)が好ましい。

本反応に特に適合する白金族元素は白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムである。

触媒金属組成として、銅とニッケル及び白金族元素の3成分が必須であるが、本発明に適合する触媒は種々の形態を選択できる。

すなわち、本発明は、銅、ニッケル及び白金族元素の3成分が触媒組成として、反応系内に存在する時、初めて、この3成分間の相互作用による効果が発揮されるもので、この3成分組成が本質的な触媒機能を有し、アルコールとアミンとを反応させるにあたっては、水素雰囲気下での各金属成分の還元操作によって初めて触媒活性が発現する。従って還元操作前の金属の形態及び還元操作後の系内の状態の相違は本発明において特に限定されるものではなく、本発明に記載の方法で、水素雰囲気下での還元操作によって銅とニッケルと白金族元素間の相互作用が発揮される形態であれば良い。

従って、本発明の方法に適合する金属の形態としては、

- 1 これらの金属又は、その酸化物あるいは水酸化物等及びこれらの混合物等のように反応媒体中で分散するような形態のもの、あるいは
- 2 適当な担体上に銅、ニッケル、白金族元素がそれぞれ支持されたものの混合物あるいは、銅、ニッケル、白金族元素の3成分が、同一の担体上に均一に支持されて、反応媒体中で分散するように形態のもの
- 3 あるいは、これら金属の脂肪族カルボン酸塩又は適当な配位子により安定化された錯体のようにな反応媒体中で金属コロイド状となり、均一系となるような形態のもの
- 4 1)~2)のような反応媒体中で分散状となる形態のものと、3)のような反応媒体中で均一となるような形態のものと混合物、あるいは、水素還元前は分散状で水素還元後、均一な形態となるようなもの等いずれの場合であつて

も良く、本発明の本質となる3成分金属が水素雰囲気下での還元操作によつて3成分間の相互作用が発現されれば良い。

本発明の方法として、より好ましい触媒の形態としては、触媒金属の安定化すなわち、活性表面の固定化の面、及び、触媒被毒物質に対する耐久性の面から、適当な担体上に、これら3成分金属を均一に支持させたものが良い。

本発明の銅、ニッケル、白金族元素の3成分金属を担体に保持させる場合、適合する担体としては一般の触媒担体として使用されているもの、例えば、アルミナ、シリカアルミナ、ケイソウ土、シリカ、活性炭、天然及び人工ゼオライト等を使用することが出来る。触媒金属の支持体への担持量は任意に決めることが出来るが、通常は5~70%の範囲が良い。

これら3成分金属を担体表面上に支持させる方法も、種々選ぶことが出来る。この場合、触媒原料金属の形態としては、銅、ニッケル及び白金族元素の酸化物、水酸化物あるいはそれらの各種金属塩が使用出来る。例えば銅、ニッケル、及び白金族元素の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、脂肪族カルボン酸塩あるいは、これら金属の錯体、例えば銅、ニッケル、白金族元素のアセチルアセトン錯体やジメチルグリオキシム錯体など、又、更に、白金族元素に関してはカルボニル錯体、アミン錯体、ホスフィン錯体等も使用できる。これら金属原料種を用いて、担体上に支持させる方法で触媒を製造する場合には、例えば、銅、ニッケル及び白金族元素の適当な塩の溶液に担体を入れ十分に含浸させた後乾燥焼成させる方法(含浸法)や担体と、銅、ニッケル及び白金族元素の適当な塩の水溶液、例えば硝酸銅、硝酸ニッケル、と白金族元素塩化物の水溶液に担体を入れ十分混合した後炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムあるいはアンモニア水等のアルカリ水溶液を加えて金属塩を担体上に沈殿させる方法(共沈法)や、ゼオライト上でナトリウムやカリウム等と銅、ニッケル及び白金族元素をイオン交換させる方法(イオン交換法)や、さらには、銅、ニッケル及び白金族元素及びアルミニウム金属を加熱溶解した後、冷却固化して合金とし、合金中のアルミニウムを苛性ソーダで溶出させる方法(合金法)等従来公知のいずれの方法でも良い。含浸法、共沈法の場合

には、金属の沈着後充分に水洗し、100℃近辺で乾燥後、300℃～700℃で焼成して触媒を得る。

又、このような方法で銅のみ、あるいは、銅とニッケルのみを担体上に支持させ、反応に供する前に、ニッケルあるいは白金族元素の担持物、又は、脂肪族カルボン酸塩や、錯体を添加し反応媒体中、水素雰囲気下で、銅とニッケル及び白金族元素との複合化を図る方法も有効である。

より好ましくは、同一担体上に均一に3成分が支持されるような触媒形態が良い。

本発明には、この銅、ニッケル及び白金族元素の3成分が本質的に不可欠であり、この3成分以外の金属の添加については、少量ではこの3成分金属の特性変化に効果をあげることはなく、多量の添加については、この3成分金属の相互作用に悪影響を及ぼすため好ましくない。

又、本発明の触媒組成3成分のうちいずれを欠いても、本発明の反応には悪影響を及ぼすことが判明している。

本発明に使用される原料物質であるアルコール又はアルデヒドは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数8ないし36の飽和又は不飽和の脂肪族アルコール又はアルデヒドで、例えばオクチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、ペヘニルアルコール、オレイルアルコール等ならびにそれらの混合アルコールなど、また、チーグラ法によつて得られるチーグラアルコールや、オキシ合成によつて得られるオキシアルコール及びゲルベアルコール等の分岐鎖を有するアルコール類で、アルデヒドとしては、ラウリルアルデヒド、オキシアルデヒド、その他前記アルコールに対応するアルデヒド等があげられる。

又、種々の多価アルコールを使用することが出来る。例えば、1, 3ブタンジオール、1, 4ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどや、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、等の多価アルコールがあげられる。その他のアルコールとしては、芳香族アルコールとしてベンジルアルコールなど、ポリオキシエーテルアルコールとして、脂肪族アルコールのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物など、アミノアルコールとしてエタノールアミン、ジエタノールアミン等もあげら

れる。

アルコール又はアルデヒドとしては特に炭素数8ないし、36の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族アルコール又はアルデヒド、及び炭素数2ないし12の脂肪族グリコールから選ばれる脂肪族アルコール又はアルデヒドが好ましい。これらのアルコール又はアルデヒドと反応させるアミンとしては脂肪族アミンとして、例えば、モノメチルアミン、エチルアミン、ドデシルアミン等の第1級アミン、及びジメチルアミン、ジエチルアミン、ジドデシルアミン等の第2級アミンをあげることができる。

本発明においては、アルコール又はアルデヒドとアミンとの反応で生成する水を反応系外へ取り出すことが必須の要件であり、生成水を系外に取り出さない場合には本発明の触媒性能が十分に発揮できない。即ち触媒活性及び選択性が低下し、第3級アミンを高収率で容易に得ることができない。例えばアミンとしてジメチルアミンを使用し生成水を除去せずに反応を行つた場合にはモノアルキルメチルアミンの様な蒸留のみでは第3級アミンとの分離の困難な第2級アミンの副生成量が多くなり、かつアルデヒド縮合物の様な高沸点物が多量に生成し、目的とする第3級アミンの収率が低下してしまう。

水の除去は反応中断続的に行つても、連続的に行つてもよく、生成した水が長時間反応系中に存在せず適宜除去されればよいが、生成水をその都度連続的に除去することが望ましい。具体的には反応中に適当量の水素ガスを反応系に導入し、この生成水と過剰のアミンを水素ガスと共に留出させる方法が一般的であり、凝縮器で生成水を凝縮分離することで水素ガスを循環使用することもできる。又反応系中に適当な溶媒を加えておき、生成水をこの溶媒との共沸により留出除去することができる。

本発明の方法においては、別途水素ガスにより予め還元した触媒を用いてもよいが、反応原料であるアルコール又はアルデヒドと一緒に還元前の触媒を反応器に入れ、水素ガス又は水素ガスと少量のガス状アミンとの混合ガスを導入しながら反応温度まで昇温することによつて還元する。即ち、本発明の銅-ニッケル-第8族白金族元素触媒は還元温度が低く反応温度までの昇温の過程で

還元できる点にも著しい特徴を有する。

本発明方法の実施態様を簡単に説明する。

水素およびアミンを導入する管と、反応で生成した水と過剰のアミン及び留出てくる油状物を凝縮、分離するための凝縮器及び分離器を備えた反応容器に原料となるアルコール又はアルデヒドと触媒を仕込む。触媒は任意の量を仕込むことが出来るが本発明触媒は活性が高いため通常は仕込アルコール又はアルデヒドに対して重量で0.1%ないし2%の範囲である。系内を窒素ガスで置換したのち水素単独又は水素と少量のガス状のアミンの混合ガスを導入しながら昇温を開始する。反応温度は通常180~230℃位で行うが反応の種類によつてこの範囲以外の温度をとることが出来る。触媒はこの昇温中に還元され活性状態の触媒となる。所定温度に到達後アミンを導入し反応を開始する。反応中、生成してくる水はガス状物質（水素及び過剰のアミン）及び少量の油状物と一緒に反応系外へ排出され、凝縮器及び分離器を経て油状物と分離される。分離された油状物は反応器へもどされる。又、ガス状物質（過剰の水素及びアミン）を分析した結果、これらガス状物質中には殆んど副生成物（例えばヒドロカーボン、原料アミンの不純化によつて生じたアミン副生物等）が含まれておらず、本発明の触媒の選択性の高いことが証明され、循環機を使用することによりこれらガス状物質を特別な精製工程なしに再使用出来ることがわかった。反応が完了した後反応物をそのまま蒸留するか（長鎖モノアルキルの第3級アミンの場合はこの操作でも可能である。）あるいは留過する（長鎖ジアルキルの第3級アミンの場合はこの操作が望ましい。）ことにより、反応物と触媒を分離する。留過操作によつて得られた

第3級アミンは蒸留によつて極めて純粋な形で得ることが出来る。

〔実施例〕

本発明について、以下の実施例及び比較例をもつて更に詳細に説明する。

実施例1及び比較例1、2

合成ゼオライトに担持させた銅-ニッケル-白金族元素の3元触媒を以下の様に調製した。1ℓのフラスコに合成ゼオライトを仕込み、次いで硝酸銅と硝酸ニッケル及び塩化ルテニウムを各金属原子のモル比でCu:Ni:Ru=4:1:0.01となるように水に溶かしたものを入れ、攪拌しながら昇温した。90℃で10%Na₂CO₃水溶液を除々にpH9~10にコントロールしながら滴下した。1時間の熟成の後、沈降物を濾過・水洗後80℃10時間乾燥し、600℃で3時間焼成した。得られた金属酸化物の担体に対する担持量は50%である。

次にこの触媒を用いアルコールとジメチルアミンとの反応を行った。また比較として、同様の方法で銅-ニッケル2成分、及び銅-白金族元素の2成分からなる触媒を用い同様の反応を行った。

反応生成水を分離するための凝縮器及び分離器を付けた1ℓのフラスコにステアリルアルコール300gと上記触媒を1.5g（対アルコール0.5%）仕込み攪拌しながら、系内を窒素で置換し、昇温を開始した。

100℃に達したら水素ガスを流量計を用い10ℓ/hの流速で系内に吹き込み190℃まで昇温した。この温度で、ジメチルアミンと水素の混合ガスを40ℓ/hの流速で反応系内に吹き込み、反応をアミン値及びガスクロマトグラフィーを用いて追跡した。

結果を表-1に示す。

表 1

Run No.	触媒組成	担持金属のモル比	添加金属量(担持%)			反応時間(h)	組成 (wt%)		
			Cu	Ni	Ru		未反応アルコール	ステアリルジメチルアミン	その他
実施例 1	Cu/Ni/Ru	4/1/0.01	2000	500	5	4	2.5	91.0	6.5
比較例 1	Cu/Ni	4/1	2000	500	—	4	20.3	75.6	4.1
						10	5.7	89.0	5.3
比較例 2	Cu/Ru	4/0.04	2000	—	20	10	55.2	38.7	6.1

* 対アルコール

この結果、従来のCu/Ni2成分触媒系(比較例1)に比べ、本発明のCu/Ni/白金族元素(Ru) 3成分触媒系では、反応系内に白金族元素(Ru) がわずか5ppm対アルコールという極めて少量の添加だけで、反応時間は約1/2以下に短縮され、アルコール変換率も高く高活性を示すことが判明した。

又、銅と白金族元素の2成分からなる触媒(Niを除く：比較例2)系では、Cu/Ni2成分系よりさらに活性は、低下し、Cu/Ni/白金族*

*元素(Ru)の3成分系として、初めて高活性とすることが判明した。

15 実施例2～4及び比較例3～6

次に、銅とニッケル及び第3成分金属からなる触媒について、実施例1と同様の反応で、触媒中の第3成分金属種を種々かえてその効果を調べた。3成分触媒は実施例1と同様の方法で製造した。

結果を表2に示す。

表 2

Run No.	触媒* 第3成分金属	反応時間(Hrs)	反応物組成(wt%)		
			未反応アルコール	ステアリルジメチルアミン	その他
比較例 3	Fe	10	4.9	65.4	29.5
# 4	Zn	10	6.0	71.0	23.0
# 5	Zr	10	0.6	76.7	22.5
# 6	Cr	10	40.2	24.5	22.1
実施例 2	Pt	4	4.0	91.3	4.7
# 3	Pd	4	5.4	90.3	4.3
# 4	Rh	4	5.1	85.2	9.7
# 1	Ru	4	2.5	91.0	6.5
比較例 1	ナシ	10	5.7	89.0	5.3

*1 Cu/Ni/第3成分モル比4/1/0.01 担持量50%

反応条件

アルコール；ステアリルアルコール

アミン；ジメチルアミン

反応温度；190℃

触媒添加量；対アルコール0.5wt%

この結果、ステアリルアルコールと、ジメチルアミンとの反応で、モノアルキルジメチル3級アミンを製造する場合、使用する触媒の第3成分金

属として、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム等を添加した触媒系では従来の銅とニッケル2成分触媒（比較例-1）より大幅に反応選択性が悪化し、副反応物が増大した。一方、白金族元素として白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムを第3成分としてCu/Niに添加した触媒系では反応選択性は悪化せず、反応活性がCu/Ni2成分触媒に比べ2倍以上の高活性を示した。

以上の結果から、銅とニッケルに第3成分とし*

表 4

RUN No.	触媒組成 モル比	反応時間 (h)	反応物組成(wt%)		
			未反応アルコール	ジデシルモノメチルアミン	その他
実施例 5	Cu/Ni/Ru=4/1/0.01	5.0	1.0	91.7	7.3
6	Cu/Ni/Pd=4/1/0.04	5.0	0.3	92.8	6.9
比較例 7	Cu/Ni=4/1	10.5	5.0	88.5	6.5

条件) 反応温度200℃、アルコール：デシルアルコール、触媒添加量：
対アルコール1wt%

この結果アルコールと第1級アミン（モノメチルアミン）との反応にも、本発明触媒は有用で、高活性・高選択性をもつて対応する第3級アミンを製造することが可能であることが判明した。

実施例 7～10及び比較例 8

次いで高活性を示す本発明触媒の銅/ニッケル/白金族元素3成分触媒を用い、アルコールとして、分岐鎖を有するオキソアルコールと、アミンとして、モノメチルアミンとの反応を実施例-1と同様の操作で行った。

アルコールは、炭素数12ないし13の混合物で、分岐鎖率94%（直鎖アルコール6%）であるオキソアルコールを使用した。触媒は、実施例-1と同様の方法で製造した。

結果を表-5に示す。

表 5

RUN No.	触媒組成*	反応時間 (h)	反応物組成 (wt%)	
			3級アミン**	その他**
実施例 7	Cu/Ni/Ru	6.0	91.9	8.1
8	Cu/Ni/Pd	6.0	92.6	7.4
9	Cu/Ni/Pt	8.0	90.1	9.9
10	Cu/Ni/Rh	8.0	90.2	9.8
比較例 8	Cu/Ni	12.0	74.8	25.2

反応温度230℃、触媒添加量1.0wt%対アルコール

*1 金属原子のモル比；銅：ニッケル：白金族元素=8：2：0.08

*2 ジアルキルモノメチル3級アミン

*3 未反応アルコールと副反応物

以上の結果、分岐鎖を有するアルコール（オキソアルコール）とモノメチルアミンとの反応から、ジアルキルモノメチル3級アミンを合成する場合、従来のCuとNi2成分の触媒系では活性・選

15

16

活性が低い、反応時間を延長しても、3級アミン生成率が低く、又副反応物の増加が起つた。分岐鎖を有するアルコールの3級アミノ化においては立体障害による影響を受けるため高活性な触媒が要求される。

これに対し、本発明のCu/Ni/白金族元素3成分系触媒では極めて高活性なため短時間で、高収率で目的とする分岐鎖を有する第3級アミンが得られることが判明した。

実施例 11~14

表

6

RUN 施	アルコール又はアルデヒド	触媒*		反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	組成 (wt%)		
		組成	添加量 (%)			3級アミン	未反応アルコールアルデヒド	その他
実施例11	オキソアルコール ^{*1}	Cu/Ni/Pd	0.5	200	7	92.4 ^{*4}	4.6	3.0
12	ゲルベアルコール ^{*2}	Cu/Ni/Pd	1.0	230	6	70.0 ^{*5}	24.0	6.0
13	1,6ヘキサジオール	Cu/Ni/Ru	0.5	190	5	90.8 ^{*6}	5.8	3.4
14	ラウリルアルデヒド	Cu/Ni/Ru	0.5	190	3	91.1 ^{*7}	5.0	3.9

*1 オキソアルコール：炭素数12ないし13の混合物、分岐鎖率21%（直鎖アルコール79%）

*2 ゲルベアルコール： $R-CH-CH_2OH$ で表わされる分岐鎖アルコール（炭素数合計28）



*3 Cu/Ni/白金族元素のモル比=4/1/0.01、添加量は対アルコール又はアルデヒド

*4, *5 モノアルキルジメチル3級アミンとして、*6 N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンとして

*7 ラウリルジメチル3級アミンとして、

以上の結果から、本発明触媒を用い、分岐鎖を有するアルコール又は多価アルコール（グリコール）、アルデヒドを出発原料とし第2級アミンとの反応においても、極めて高活性高選択性をもつて、第3級アミンを高収率で製造できることが判明した。

本来、このような分岐鎖を有するアルコールや、多価アルコール、又はアルデヒドを出発とする場合これらの分解や、縮合などの副反応が多くなるのが一般的であるが、本発明の触媒組成からなる触媒は、これらの問題を解決する極めて優れた触媒であることが証明された。

実施例 15

実施例1の反応終了物から口過により触媒を

* 次いで、本発明触媒を用い、各種アルコール又はアルデヒドとジメチルアミンとの反応による、対応する第3級アミン合成への効果を検討した。

尚、触媒として、白金族元素成分について、パラジウムは活性炭に5%支持させたもの、ルテニウムは錯体として、ドデカカルボニルトリルテニウムを使用し、担体に支持された銅、ニッケルと、反応媒体中水素雰囲気下で複合化させた。結果を表-6に示す。

回収し、繰り返し同様の条件でアミノ化反応を行った。結果は表-7の通りであった。

表 - 7

回数	反応時間 (h)	反応物組成 (wt%)		
		未反応アルコール	ステアリルジメチルアミン	その他
1	4	2.5	91.0	6.5
2	4	1.1	92.2	6.7
3	4	0.5	93.1	6.4
4	4	0.6	93.6	5.8
5	4	0.8	93.5	5.7